

PCTELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 15/08, C08G 18/48, 18/66	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64233 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03544 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1999 (22.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 25 085.1 5. Juni 1998 (05.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILD, Heike [DE/DE]; Hubertusstrasse 66, D-82140 Olching (DE). REESE, Hans-Juergen [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 22, D-82140 Olching (DE). KNOBLAUCH, Georg [DE/DE]; Feichthofstrasse 128, D-81247 München (DE). BARTZ, Thomas [DE/DE]; Dachauerstrasse 159, D-82140 Olching (DE). RANK, Mathäus [DE/DE]; Dahlienweg 3, D-82140 Olching (DE). FORSTER, Heinz [DE/DE]; Fichtenweg 18, D-82515 Wolfratshausen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COMPOSITE ELEMENTS CONTAINING COMPACT POLYISOCYANATE POLYADDITION PRODUCTS (54) Bezeichnung: VERBUNDELEMENTE ENTHALTEND KOMPAKTE POLYISOCYANAT-POLYADDITIONSPRODUKTE (57) Abstract <p>The invention relates to composite elements with the following layer structure: (i) 2-20mm metal, (ii) 10-100 mm compact polyisocyanate polyaddition products obtained by reacting (a) isocyanates with (b) compounds that are reactive with respect to isocyanates, optionally in the presence of (c) catalysts and/or (d) auxiliary agents and/or additives, (iii) 2-20mm metal, whereby an elasticity module of > 275 MPa exhibits in the temperature range -45 to +50 °C an adhesion of > 4 MPa to (i) and (iii), an extension of > 30 % in the temperature range -45 to +50 °C; a tensile strength of > 20 MPa and a compressive strength of > 20 MPa.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen: (i) 2 bis 20 mm Metall; (ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen; (iii) 2 bis 20 mm Metall, wobei (ii) ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa, eine Dehnung von > 30 % im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Zugfestigkeit von > 20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verbundelemente enthaltend kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- 10 (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- 15 (ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- 20 (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- 25 wobei (ii) ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa, eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Zugfestigkeit von >20 MPa und eine Druckfestigkeit von >20 MPa aufweist.

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

- 30 Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metall-
- 35 platten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca.
- 40 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente versteift. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die
- 45 erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich

eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwischen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere Vorteile hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte herstellt, die an (i) und (iii) haften.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck mit üblichen Sand, bestrahlen und damit beispielsweise reinigen und Aufrauhen. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die nach der Umsetzung von (a) mit (b) gegebenenfalls in Gegenwart von (c) und/oder (d) in Kontakt mit (ii) stehen, führt zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii). Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) durchgeführt.

Nach der bevorzugten Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii) werden diese Schichten bevorzugt in geeigneter Anordnung, beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii) eine Dicke von 10 bis 100 mm aufweist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann beispielsweise durch Abstandshalter erfolgen. Die

Ränder des Zwischenraumes können bevorzugt derart abgedichtet werden, daß der Raum zwischen (i) und (iii) zwar mit (a) und (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) gefüllt werden kann, ein Herausfließen dieser Komponenten aber verhindert wird. Das Abdichten
5 kann mit üblichen Kunststoff- oder Metallfolien und/oder Metallplatten, die auch als Abstandshalter dienen können, erfolgen.

Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metallplatten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen
10 Dicken eingesetzt werden.

Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizontaler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

15

Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) kann mit üblichen Förder-
einrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen und bevorzugt Hoch-
20 druckmaschinen.

25

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung der-
art gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 5 bis 20
min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann.

30

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können übliche Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher
Stahl, alle Arten von veredeltem Spezialstahl, Aluminium und/oder
Kupfer.

35

Sowohl (i) als auch (ii) können beschichtet, beispielsweise grundiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet
bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und
besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen
gereinigt eingesetzt.

40

Die Herstellung der kompakten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von (c)
45 Katalysatoren, (d) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Unter kompakten Polyisocyanat-Polyaddi-

tionsprodukten sind solche zu verstehen, die keinen zelligen Aufbau aufweisen, wie er beispielsweise für Polyurethanschaumstoffe üblich ist. Um diesen kompakten Aufbau zu gewährleisten, wird die Zugabe von Treibmitteln zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) vermieden. Um einen Schäumprozeß weitestgehend zu vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und gegebenenfalls (c) und (d) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen, bevorzugt trocken sein.

10

Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d) beträgt bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispielsweise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z.B. können Silikate und Oxazolidine in geeigneter, bevorzugt fein verteilter Form verwendet werden. Diese Verbindungen können bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente (b), zugesetzt werden.

25 Die Ausgangsstoffe (a), (b), (c) und (d) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:

Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder iscyanuratisiert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-
35 diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylenendiisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylenendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und
40 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylenendiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen
45 enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate

in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens 5 eines der MDI-Isomere.

Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können zweckmäßigerweise solche mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6, und einem Molekulargewicht von 60 bis 10 10000 verwendet werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Bewährt haben sich z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyalkohole, beispielsweise Polytetrahydrofuran, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-poly 15 lyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Der Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 28 bis 850 20 mg KOH/g und vorzugsweise 35 bis 600 mg KOH/g.

Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylen- 25 oxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind.. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, mindestens eine Hydroxyl- 30 gruppen und/oder mindestens eine Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, 35 Sorbitol, Ethylendiamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-amino- propyl)-ethylendiamin.

40 Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum 45 Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000.

- 10 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren Derivate eingesetzt werden.
- 20 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können gegebenenfalls Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch
- 25 der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder
- 30 araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-,
- 35 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluenediamin.
- 40

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer

- 45 Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 20 Gew.-%,

bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

- Zusätzlich zu den genannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen können aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härtungsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenylelessigsäure, Rizinolsäure, Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, bevorzugt Rizinolsäure, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und
- (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000.

Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 98 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000;
- (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000 und
- (b3) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindung, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweist.

Insbesondere können die genannten, bevorzugten Mischungen zusätzlich die bereits genannten Carbonsäuren enthalten.

Der Einsatz von Polyetherpolyalkoholen weist den Vorteil auf, daß diese Substanzen in Vergleich zu Polyesterpolyalkoholen wesentlich stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau sind und zudem eine im Vergleich geringere Viskosität aufweisen. Durch die geringere Viskosität ist ein Eintrag in den Raum zwischen (i) und (iii) wesentlich einfacher und schneller möglich. Dies stellt insbesondere bei der Herstellung großer Verbundelemente, beispielsweise den genannten Laderaumabdeckungen oder Schiffsrümpfen, einen wesentlichen Vorteil dar. Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die Komponenten (c) und (d), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Katalysatoren (c) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei bei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutyl-dilaurylzinmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

45

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (c), um die Reaktion zu beschleunigen, durchzuführen.

- 5 Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können (d) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und
10 bakteriostatisch wirkende Substanzen.

- Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die
15 Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali-
20 oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

- 25 Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat,
30 Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid,
35 Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder
40 Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven
45 Verbindungen, zu verwenden.

- Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

- Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe eine Partikelgröße von < 0,5 mm auf.

- Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

- Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

11

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) und/oder (d).

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten
- 10 reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zu-
mindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird
üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8
- 15 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik

20 hergestellt.

- Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (c)
- 25 und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sowie Füllstoffe (d) in der Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate zu verwenden. Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie
- 30 bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke oder Gegenstromvermischung bei Hochdruckverarbeitung durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur, d.h. die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise
- 35 > 20 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C.

- Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß hergestellten Verbundelemente weisen ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C (nach DIN 53457),
- 40 eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von >20 MPa (nach DIN 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Verbundelemente weisen folgende Vorteile gegenüber bekannten Konstruktionen auf:

- 5 • Streben und ähnliche Versteifungselemente werden fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- 10 • Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich durch das geringere Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- 15 • Die Wartung beispielsweise hinsichtlich Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungsintervalle.
- 20 • Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte Stahlkonstruktionen neigen nach
- 25 einer Perforierung bei weiterer Belastung stark zu einer Rißbildung, d.h. die Leckage breitet sich großflächig über den Schiffsrumpf aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder extremen Belastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.
- 30 • Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Um-
- 35 gebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i) und (iii)
- 40 wurde dadurch nachhaltig verbessert.
- 45

13

- Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.

Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z.B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrumpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige bekannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

5

(i) 2 bis 20 mm Metall,

(ii) 10 bis 100 mm kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit
10 (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,

(iii) 2 bis 20 mm Metall,

15

wobei (ii) ein Elastizitätsmodul von >275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von >4 MPa, eine Dehnung von >30% im Temperaturbereich von -45 bis +50 °C, eine Zugfestigkeit von >20 MPa und eine Druckfestigkeit von >
20 20 MPa aufweist.

2. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) eine Mischung einsetzt, die enthält:

25

(b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und

30

(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000.

3. Verbundelemente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) eine Mischung einsetzt, die enthält:

35

(b1) 40 bis 98 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000,

40

(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000 und

45

15

(b3) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindung, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweist.

5

4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.

10 5. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen (i) und (iii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) Polyetherpolyalkoholen gegebenenfalls in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen kompakte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte herstellt, die an (i) und (iii) haften.

15

6. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 5.

20

7. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.

25

8. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 99/03544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 E04C B32B F16L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 733 966 A (CLINE ROBERT L ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31)	1,2,6,7
Y	column 2, line 64-67 -column 6, line 7-27; claims 1,5-9 column 7, line 56 -column 8, line 2 ---	4
Y	EP 0 602 760 A (GRACE W R & CO) 22 June 1994 (1994-06-22)	1,2,4
Y	page 5, line 51 -page 8, line 33-45; claims 1,2,5-8,10; example 5 ---	6,7
A	US 5 442 028 A (FROMWILLER JOHN K ET AL) 15 August 1995 (1995-08-15) column 2, line 29-38 -column 3, line 31-33-45; example 1; tables 1,2 --- -/--	1,5,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1999

Date of mailing of the international search report

28/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03544

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 402 728 A (BAYER AG) 19 December 1990 (1990-12-19) page 3, line 24-56 -page 5, line 11-32; claims 1,7,8,10 -----	1,2,4-6
A	EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28 August 1996 (1996-08-28) column 1, line 5-20; claims 1-3 -----	1,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

onal Application No

PCT/EP 99/03544

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5733966 A	31-03-1998	CA 2174304 A	08-12-1996
EP 0602760 A	22-06-1994	US 5391686 A	21-02-1995
		AU 5239593 A	30-06-1994
		CA 2111765 A	18-06-1994
		CN 1089965 A	27-07-1994
US 5442028 A	15-08-1995	NONE	
EP 0402728 A	19-12-1990	DE 3919697 A	20-12-1990
		AT 99342 T	15-01-1994
		CA 2017984 A	16-12-1990
		DD 297984 A	30-01-1992
		DE 59004002 D	10-02-1994
		ES 2062182 T	16-12-1994
		JP 3031316 A	12-02-1991
		US 5109096 A	28-04-1992
EP 0728783 A	28-08-1996	DE 19502969 A	01-08-1996
		AT 168704 T	15-08-1998
		CA 2165614 A	01-08-1996
		DE 59600352 D	27-08-1998
		ES 2118646 T	16-09-1998
		US 5688835 A	18-11-1997

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03544

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 E04C B32B F16L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 733 966 A (CLINE ROBERT L ET AL) 31. März 1998 (1998-03-31)	1,2,6,7
Y	Spalte 2, Zeile 64-67 -Spalte 6, Zeile 7-27; Ansprüche 1,5-9 Spalte 7, Zeile 56 -Spalte 8, Zeile 2 ---	4
Y	EP 0 602 760 A (GRACE W R & CO) 22. Juni 1994 (1994-06-22)	1,2,4
Y	Seite 5, Zeile 51 -Seite 8, Zeile 33-45; Ansprüche 1,2,5-8,10; Beispiel 5 ---	6,7
A	US 5 442 028 A (FROMWILLER JOHN K ET AL) 15. August 1995 (1995-08-15) Spalte 2, Zeile 29-38 -Spalte 3, Zeile 31-33-45; Beispiel 1; Tabellen 1,2 --- -/--	1,5,6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 402 728 A (BAYER AG) 19. Dezember 1990 (1990-12-19) Seite 3, Zeile 24-56 -Seite 5, Zeile 11-32; Ansprüche 1,7,8,10 ---	1,2,4-6
A	EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) Spalte 1, Zeile 5-20; Ansprüche 1-3 -----	1,6-8

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03544

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5733966	A	31-03-1998	CA	2174304 A	08-12-1996
EP 0602760	A	22-06-1994	US	5391686 A	21-02-1995
			AU	5239593 A	30-06-1994
			CA	2111765 A	18-06-1994
			CN	1089965 A	27-07-1994
US 5442028	A	15-08-1995	KEINE		
EP 0402728	A	19-12-1990	DE	3919697 A	20-12-1990
			AT	99342 T	15-01-1994
			CA	2017984 A	16-12-1990
			DD	297984 A	30-01-1992
			DE	59004002 D	10-02-1994
			ES	2062182 T	16-12-1994
			JP	3031316 A	12-02-1991
			US	5109096 A	28-04-1992
EP 0728783	A	28-08-1996	DE	19502969 A	01-08-1996
			AT	168704 T	15-08-1998
			CA	2165614 A	01-08-1996
			DE	59600352 D	27-08-1998
			ES	2118646 T	16-09-1998
			US	5688835 A	18-11-1997

